


HITZHAERTBARE HARZMASSEN**Publication number:** DE4226696**Publication date:** 1993-02-18**Inventor:** SHIOBARA TOSHIO (JP); AOKI TAKAYUKI (JP);
NARUMI MANABU (JP)**Applicant:** SHINETSU CHEMICAL CO (JP)**Classification:****- international:** C08G59/32; C08G59/40; C08G77/42; C08L61/06;
C08L63/00; C08L79/08; C08L83/04; C08G59/00;
C08G77/00; C08L61/00; C08L63/00; C08L79/00;
C08L83/00; (IPC1-7): C08K5/3415; C08L61/06;
C08L63/00; C08L79/08; C08L83/10; E04C2/20;
H01B3/30**- European:** C08G59/32C; C08G59/40B2D; C08G77/42; C08L61/06;
C08L63/00**Application number:** DE19924226696 19920812**Priority number(s):** JP19910228266 19910813; JP19910228267 19910813**Also published as:** US5290882 (A1)**Report a data error here**

Abstract not available for DE4226696

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 42 26 696 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 26 696.3
㉑ Anmeldetag: 12. 8. 92
㉒ Offenlegungstag: 18. 2. 93

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 L 63/00
C 08 L 61/06
C 08 L 79/08
C 08 K 5/3415
C 08 L 83/10
H 01 B 3/30
E 04 C 2/20
// C08L 63/10,61/14,
C08J 3/24,5/00 (C09J
163/00,161:06,
179:08,183:10)

DE 42 26 696 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
13.08.91 JP 3-228266 13.08.91 JP 3-228267

⑦1 Anmelder:
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F.,
Dipl.-Ing., 8000 München; Steinmeister, H.,
Dipl.-Ing.; Wiebusch, M., 4800 Bielefeld; Urner, P.,
Dipl.-Phys. Ing.(grad.), Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:
Shiobara, Toshio; Aoki, Takayuki; Narumi, Manabu,
Annaka, Gunma, JP

⑤4 Hitzehärtbare Harzmassen

⑤7 Hitzehärtbare Harzmasse, enthaltend (A) eine Imidverbin-
dung mit einer Maleinimidgruppe, (B) ein Epoxidharz, (C) ein
Phenolharz und gegebenenfalls (D) ein Copolymer aus
einem aromatischen Polymer und einem Organopolysiloxan.
Die Bestandteile (B) und/oder (C) umfassen eine Verbin-
dung, die einen eine Allylgruppe aufweisenden Naphthalin-
ring enthalten und vorzugsweise eine Verbindung, die einen
Naphthalinring enthält, der eine mit einem aromatischen
Ring konjugierte Doppelbindung aufweist. Solche hitzehärt-
bare Harzmassen lassen sich leicht verarbeiten und zu
Produkten mit verbesserter Hitzebeständigkeit, niedriger
thermischer Ausdehnung und geringer Wasserabsorption
aushärten.

DE 42 26 696 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft hitzehärtbare Harzmassen, die leicht zu verarbeiten sind und zu Produkten mit einer großen Wärmebeständigkeit ausgehärtet werden können.

Hitzehärtbare Harzmassen oder Harzzusammensetzungen werden als elektrische Isolationsmaterialien, Baumaterialien, Klebstoffe und dergleichen verwendet und werden durch Vergießen, Imprägnieren, Laminieren oder Verformen verarbeitet. Die neueren Entwicklungen zielen auf strengere Anforderungen bezüglich der bei diesen Anwendungen verwendeten Materialien und insbesondere stellt die Wärmebeständigkeit der Materialien ein wesentliches Erfordernis dar.

Polyimidharze und Epoxidharze bilden typische Klassen der üblicherweise verwendeten hitzehärtbaren Harzmassen. Polyimidharze besitzen eine gute Wärmebeständigkeit, haben jedoch den Nachteil, daß sie bei der Verarbeitung einen lang andauernden Hochtemperatur-Heizschritt notwendig machen. Epoxidharze, die zur Verbesserung ihrer Wärmebeständigkeit modifiziert worden sind, sind leichter zu verarbeiten, zeigen jedoch schlechtere mechanische und elektrische Eigenschaften bei hohen Temperaturen, eine unzureichende Langzeit-Hitzeabbaubeständigkeit und eine unzureichende Wärmebeständigkeit bei hohen Temperaturen.

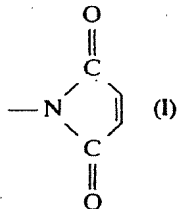
Es sind bereits einige Ersatzmaterialien für Polyimidharze und Epoxidharze bekannt, wie eine hitzehärtbare Harzmischung, die ein Polyimid und ein Alkenylphenol oder einen Alkenylphenolether enthält (JP-A-994/1977) sowie eine hitzehärtbare Harzmasse enthaltend eine Maleinimidverbindung, ein polyallyliertes Phenol und ein Epoxidharz (JP-A-11 84 099/1983). Das in dieser zuletzt erwähnten Harzmasse verwendete polyallylierte Phenol erhält man durch Claisen-Umlagerung eines Polyallylethers oder besitzt eine solche Struktur, die bei der Härtung in der Hitze über eine Claisen-Umlagerung eine phenolische Hydroxylgruppe ergibt. Die substituierenden Allylgruppen und die Hydroxylgruppen oder Ethergruppen stehen an einem üblichen aromatischen Ring in ortho-Stellungen, wobei im Fall von novolakartigen Harzmassen diese Gruppen selbst nach dem Härten dazu neigen, in nicht reagiertem Zustand zurückzubleiben, was zu Problemen führt, bei den Eigenschaften des gehärteten Materials und der Wärmeabbaubeständigkeit bei hohen Temperaturen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht nun darin, eine hitzehärtbare Harzmasse anzugeben, die sich leicht verarbeiten läßt und zu einem Produkt aushärtet, welches eine hohe Wärmebeständigkeit aufweist, eine minimale thermische Ausdehnung und eine geringe Feuchtigkeitsabsorption.

Diese Aufgabe wird nun gelöst durch die hitzehärtbare Harzmasse gemäß Hauptanspruch.

Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstandes. Gegenstand der Erfindung ist somit eine hitzehärtbare Harzmasse enthaltend

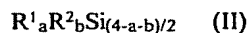
(A) eine Imidverbindung mit einer Maleinimidgruppe der allgemeinen Formel (I)



(B) ein Harz mit mindestens zwei Epoxygruppen im Molekül und
(C) ein Harz mit einer phenolischen Hydroxylgruppe im Molekül.

Mindestens einer der Bestandteile (B) und (C) umfaßt eine Verbindung, die einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthält. Mindestens einer der Bestandteile (B) und (C), die in bezug auf den ersten Bestandteil gleichartig oder verschieden sein können, kann eine Verbindung umfassen, die einen Naphthalinring aufweist mit einer Doppelbindung, die mit einer aromatischen Gruppe konjugiert ist.

Die hitzehärtbare Harzmasse kann zusätzlich (D) ein Copolymer enthalten, welches erhalten worden ist durch Umsetzen eines aromatischen Polymers mit einem Organopolysiloxan der folgenden allgemeinen Formel (II)



in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine organische Gruppe, die eine aus der Aminogruppen, Epoxygruppen, Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen umfassenden Gruppe ausgewählte funktionelle Gruppe enthält, oder eine Alkoxygruppe, R^2 eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe und a und b positive Zahlen bedeuten, welche die folgenden Beziehungen erfüllen:

$$\begin{array}{l} 0.001 \leq a \leq 1, \\ 1 \leq b \leq 3, \text{ und} \\ 1 \leq a + b \leq 3. \end{array}$$

In dem Copolymer ist die Anzahl der Siliciumatome in dem Molekül eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 1000 und die Anzahl der in einem Molekül an ein Siliciumatom gebundenen Gruppen R^1 ist eine ganze Zahl mit

einem Wert von mindestens 1.

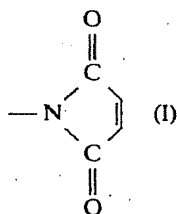
Die hitzehärtbaren Harzmassen der vorliegenden Erfindung sind spannungsarm, stark haftend und leicht zu verarbeiten und härten zu Produkten aus mit verbesserter mechanischer Festigkeit bei hoher Temperatur, einer hohen Wasserbeständigkeit, einer hohen Wärmebeständigkeit und einer geringen Feuchtigkeitsabsorption. Die Massen erfüllen somit die Anforderungen fortschrittlicher hitzehärtbarer Harzmassen vollständig und sind sehr gut geeignet als elektrische Isolationsmaterialien, Baumaterialien, Klebstoffe, Pulverbeschichtungsmaterialien, Halbleiter-Einkapselungsmaterialien und dergleichen.

Im allgemeinen sind Imidverbindungen mit einer Maleinimidgruppe sehr gut dazu geeignet, eine Wärmebeständigkeit zu erzeugen. Hitzehärtbare Harzmassen, die solche Imidverbindungen eingemischt enthalten, sind jedoch bezüglich ihrer Langzeitwärmebeständigkeit, ihrer Haftung, ihrer Feuchtigkeitsabsorption oder ihrer Verarbeitbarkeit weniger zufriedenstellend. Es hat sich nun gezeigt, daß wenn man erfindungsgemäß eine Imidverbindung mit einer Maleinimidgruppe der Formel (I) mit einer Verbindung vermischt, die einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe (und/oder eine Verbindung, mit einem Naphthalinring, der eine mit einer aromatischen Gruppe konjugierte Doppelbindung aufweist) umfaßt, die Vinylgruppe in der die Maleinimidgruppe enthaltenden Verbindung mit einer Vinylgruppe in der Verbindung, die einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthält (und/oder der Verbindung mit einem Naphthalinring, der eine mit einer aromatischen Gruppen konjugierte Doppelbindung enthält) unter Bildung eines Copolymers reagiert, was zur Folge hat, daß in der hitzehärtbaren Harzmasse die Probleme beseitigt werden, die mit der Imidverbindung verknüpft sind und man ein Produkt erhält, das ausgezeichnete Eigenschaften aufweist, wie sie oben angesprochen worden sind.

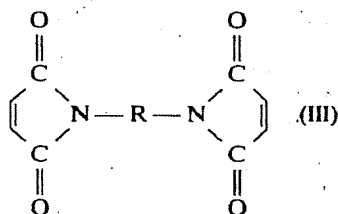
Die Spannungen der hitzehärtbaren Harzmassen können dadurch vermindert werden, daß man ein Copolymer zugibt, welches man durch Umsetzen eines aromatischen Polymers mit einem Organopolysiloxan der oben angegebenen allgemeinen Formel (II) erhalten hat.

Die erfindungsgemäße hitzehärtbare Harzmasse ist dadurch definiert, daß sie (A) eine Imidverbindung, (B) ein Epoxidharz und (C) ein Härterharz mit einer phenolischen Hydroxylgruppe enthält.

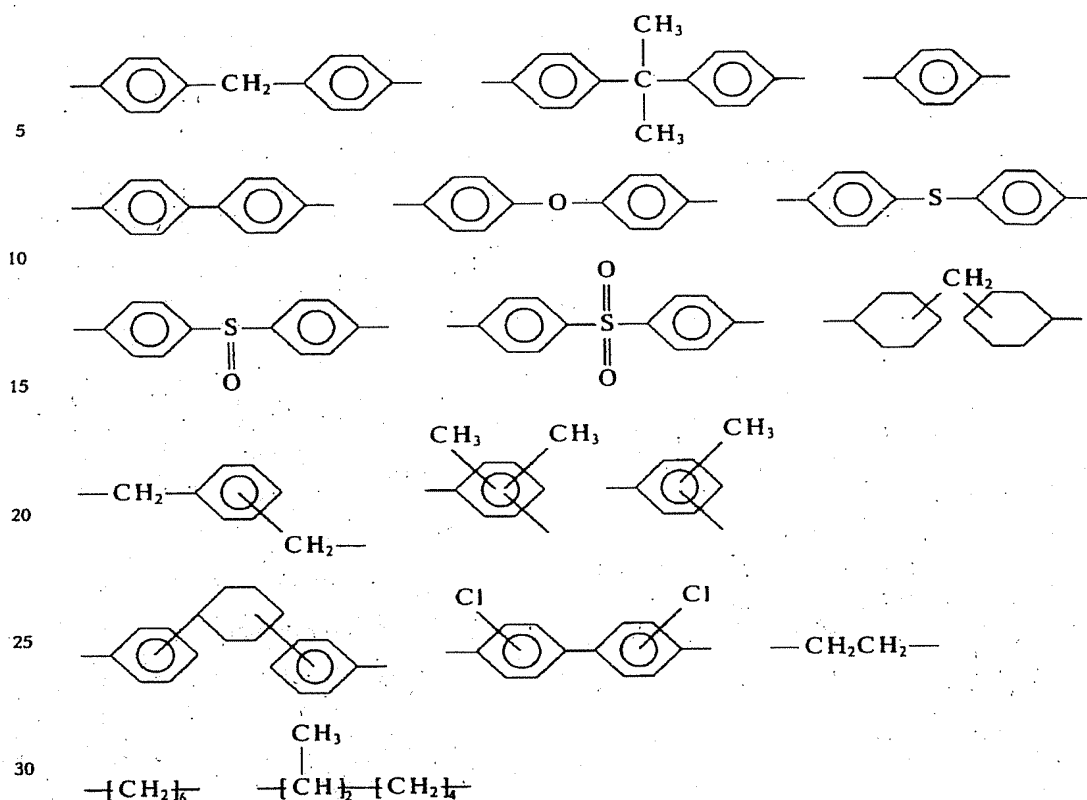
Der Bestandteil (A) ist eine Imidverbindung, die eine Maleinimidgruppe der allgemeinen Formel (I)



enthält. Bevorzugte Imidverbindungen mit einer Maleinimidgruppe der Formel (I) sind jene, die mindestens eine N-substituierte Maleinimidgruppe als Struktureinheit im Molekül enthalten. Bevorzugte Imidverbindungen sind jene der folgenden allgemeinen Formel (III)



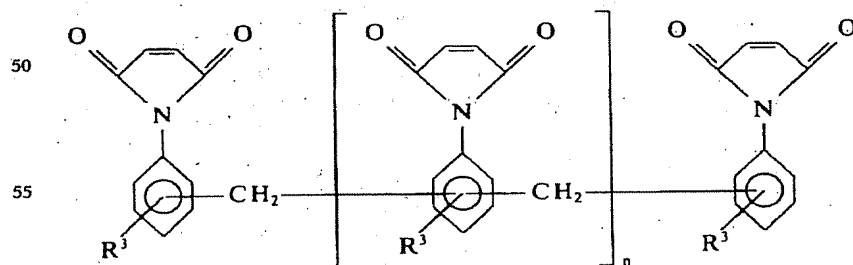
in der R eine zweiwertige aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine zweiwertige aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für Gruppen R sind im folgenden angegeben:



Beispiele für Verbindungen mit einer N-substituierten Maleinimidgruppe umfassen:

N,N'-Bismaleinimidverbindungen (einschließlich ihrer Isomeren), wie N,N'-Diphenylmethanbismaleinimid, N,N'-Phenylenbismaleinimid, N,N'-Diphenyletherbismaleinimid, N,N'-Diphenylsulfonbismaleinimid, N,N'-Dicyclohexylmethanbismaleinimid, N,N'-Xylobismaleinimid, N,N'-Tolylenbismaleinimid, N,N'-Xylylenbismaleinimid, N,N'-Diphenylcyclohexanbismaleinimid, N,N'-Dichlordiphenylbismaleinimid, N,N'-Diphenylmethanbismethylmaleinimid, N,N'-Diphenylenetherbismethylmaleinimid, N,N'-Diphenylsulfonbismethylmaleinimid, N,N'-Ethylenbismaleinimid, N,N'-Hexamethylenbismaleinimid und N,N'-Hexamethylenbismethylmaleinimid, Vopolymer erhalten durch Additionsreaktion dieser N,N'-Bismaleinimidverbindungen mit Diaminen und die eine endständige N,N'-Bismaleinimidgruppe aufweisen, und Maleinimiderivate und Methylmaleinimiderivate von Anilin-Formaldehyd-Kondensaten.

Weitere geeignete Imidverbindungen sind Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel und Mischungen eines mono-substituierten Maleinimids, eines tri-substituierten Maleinimids oder eines tetra-substituierten Maleinimids und einem substituierten Bismaleinimid.



In der obigen Formel stehen R^3 für Wasserstoffatome, Halogenatome oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n für eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 20.

Weiterhin geeignet sind die mit Silikonen modifizierten oben angesprochenen Maleinimidverbindungen.

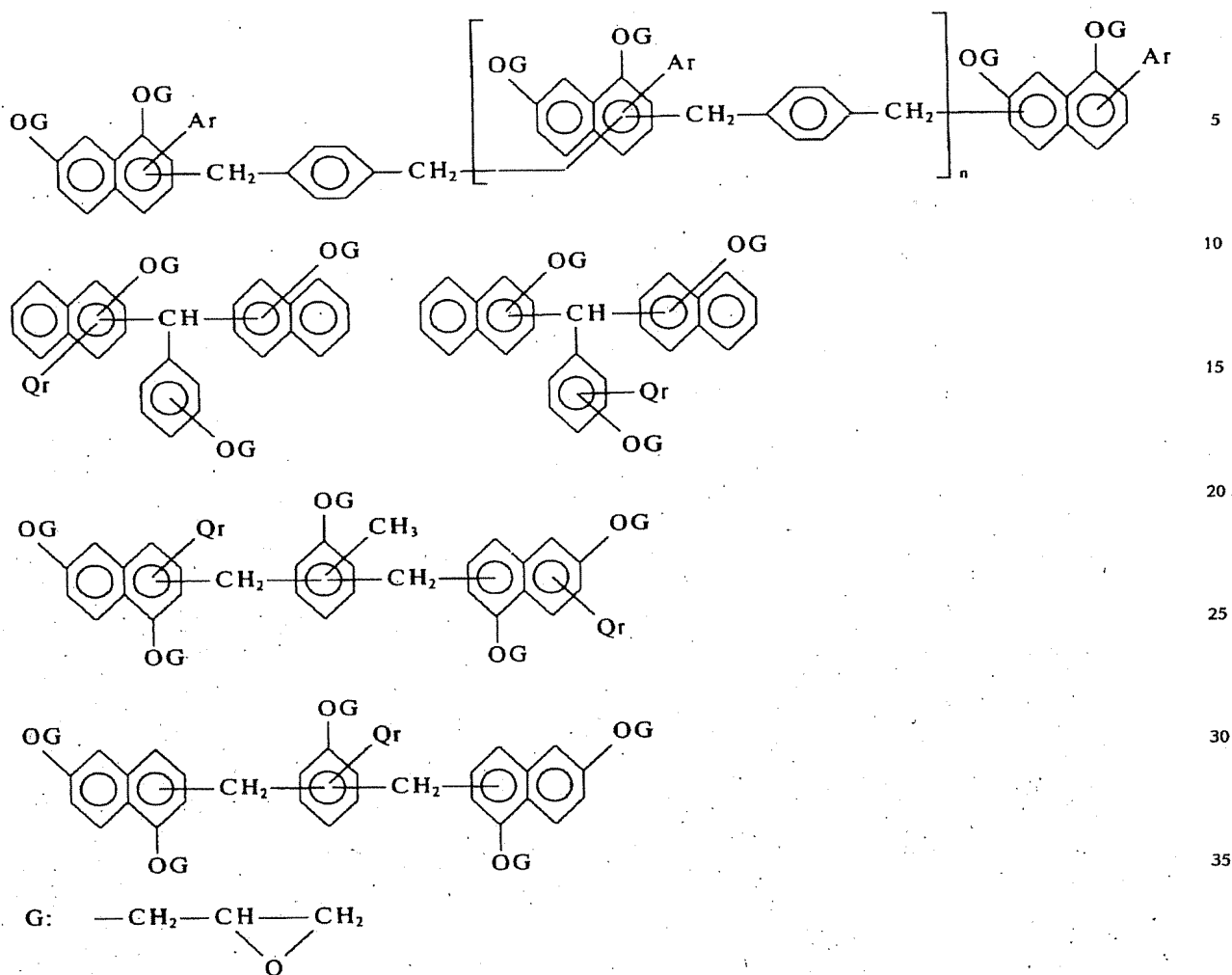
Erfindungsgemäß können diese Imidverbindungen einzeln oder in Form von Mischungen aus zwei oder mehreren Verbindungen dieser Art verwendet werden. Bevorzugt sind N-substituierte Trimaleinimide und N-substituierte Bismaleinimide, insbesondere N,N'-Diphenylmethanbismaleinimide.

Der Bestandteil (B) ist ein Epoxidharz mit mindestens zwei Epoxygruppen im Molekül. Beispiele für solche Epoxidharze sind Epoxidharze des Bisphenol-A-Typs, Epoxidharze des Phenol-Novolak-Typs, Epoxidharze des Glycidylether-Typs, wie Epoxidharze des Allylphenol-Novolak-Typs, Epoxidharze des Triphenolalkan-Typs und

Polymere davon, Epoxidharze des Naphthalin-Typs, Epoxidharze des Biphenyl-Typs, Epoxidharze des Dicyclopentadien-Typs, Epoxidharze des Phenolaralkyl-Typs, Epoxidharze des Glycidylester-Typs, cycloaliphatische Epoxidharze, heterocyclische Epoxidharze und halogenierte Epoxidharze. Weiterhin geeignet sind Epoxidharze, die einen substituierten oder unsubstituierten Allylgruppen enthaltenden Naphthalinring im Molekül an einem Teil oder dem gesamten Molekül enthalten und Epoxidharze, die mindestens einen Naphthalinring mit einer mit einem aromatischen Ring im Molekül konjugierten Doppelbindung (beispielsweise eine 1-Propylengruppe oder eine 1-Butylengruppe) aufweisen. Bevorzugte Harze sind Epoxidharze, die einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthalten und Epoxidharze, die einen Naphthalinring mit einer mit einem aromatischen Ring konjugierten Doppelbindung enthalten, da die daraus resultierenden hitzehärtbaren Harzmassen zu Produkten ausgehärtet werden können, die einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und eine geringe Feuchtigkeitsabsorption aufweisen.

Die Erfindung weiter erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für Epoxidharze mit einem Naphthalinring sind im folgenden angegeben:





Qr: $\text{---} \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ oder $\text{---} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ar: $\text{---} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

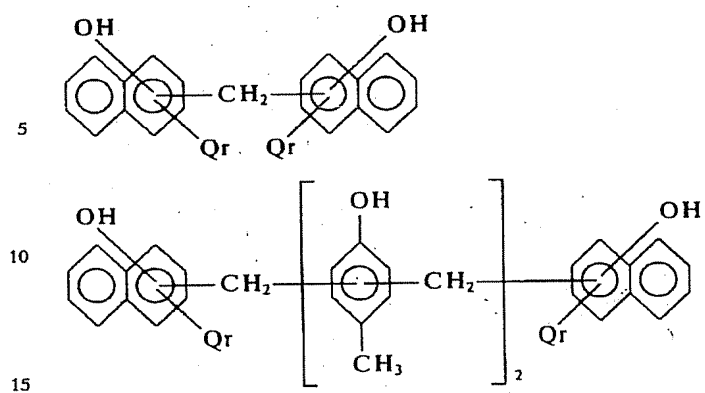
n: eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 7.

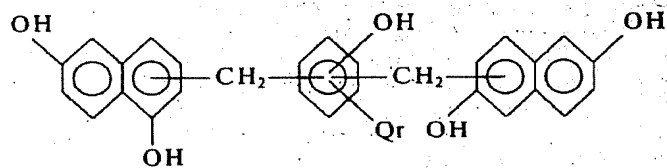
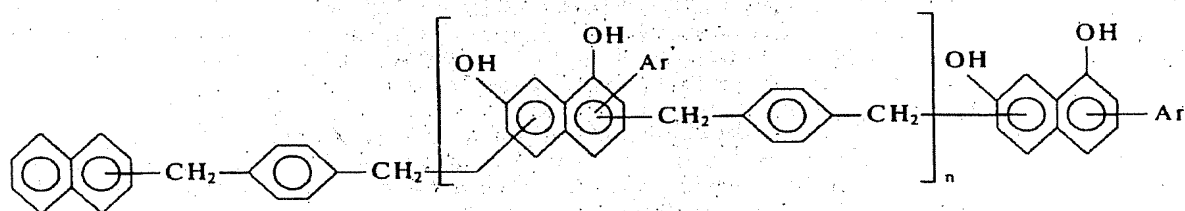
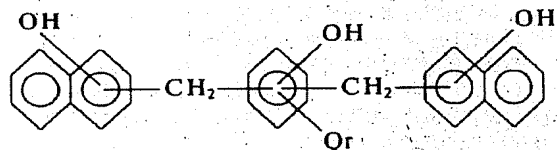
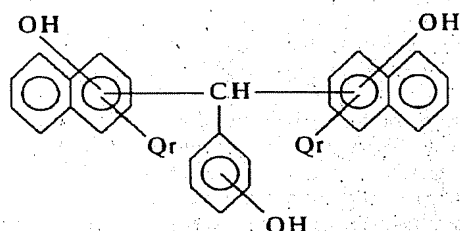
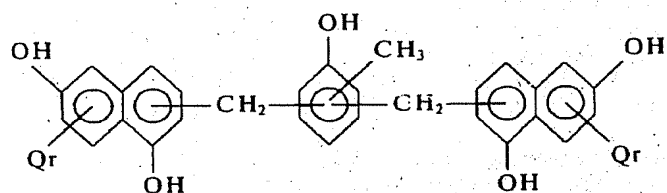
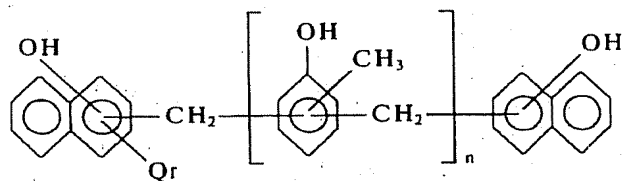
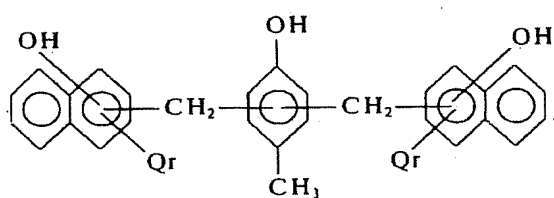
Die Epoxidharze können allein oder in Form von Mischungen aus zwei oder mehreren Harzen dieser Art eingesetzt werden.

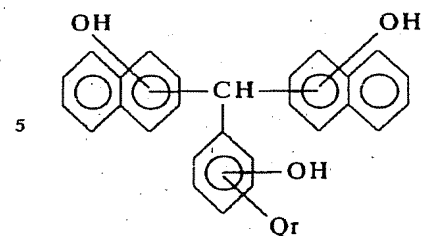
Der Bestandteil (C) ist ein Harz mit einer phenolischen Hydroxylgruppe im Molekül, welches als Härter dient. Beispiele hierfür sind Phenolharze, wie Phenolharze des Novolak-Typs, Phenolharze des Resol-Typs, Triphenylalkanharze, Naphtholharze und Phenolharze des Biphenyl-Typs. Weiterhin geeignet sind Phenolharze mit einem substituierten oder unsubstituierten, Allylgruppen enthaltenden Naphthalinring im Molekül und Phenolharze, die mindestens einen Naphthalinring enthalten, der eine mit einem aromatischen Ring im Molekül konjugierte Doppelbindung (beispielsweise einer 1-Propylengruppe oder einer 1-Butylengruppe) aufweist. Die Phenolharze können einzeln oder in Form von Mischungen aus zwei oder mehreren Produkten dieser Art eingesetzt werden.

Bevorzugte Phenolharze dieser Art sind Phenolharze, die einen eine Allylgruppe tragenden Naphthalinring enthalten und Phenolharze, die einen Naphthalinring enthalten, der eine Doppelbindung aufweist, die mit einem aromatischen Ring konjugiert ist, da die hieraus resultierenden hitzehärtbaren Harzmassen zu Produkten ausgehärtet werden können, die einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe Glasübergangstemperatur (Tg), einen niedrigen Elastizitätsmodul bei Temperaturen oberhalb Tg und eine minimale Feuchtigkeitsabsorption besitzen.

Die Erfindung weiter erläuternde, jedoch nicht einschränkende Beispiele für Phenolharze mit einem Naphthalinring im Molekül sind nachfolgend angegeben:







Qr: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ oder $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Ar: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Die Epoxidharze und Phenolharze, die jeweils einen eine Allylgruppe enthaltenden Naphthalinring enthalten oder die Epoxidharze und Phenolharze, die jeweils einen Naphthalinring aufweisen, der eine mit einem aromatischen Ring konjugierte Doppelbindung umfaßt, können unter Anwendung an sich bekannter Verfahrensweisen hergestellt werden, beispielsweise durch einfache Umsetzung eines Phenolharzes mit einem Allylether und Claisen-Umlagerung des Allyl-veretherten Phenolharzes zur Bildung eines eine Allylgruppe enthaltenden Phenolharzes und anschließend Durchführung einer Umlagerungsreaktion in Gegenwart eines Alkalikatalysators zur Bildung eines Phenolharzes, welches eine mit einer aromatischen Gruppe konjugierte Doppelbindung (Propenylgruppe) aufweist. Das Phenolharz kann unter Verwendung von Epichlorhydrin in ein Epoxidharz-Endprodukt umgewandelt werden.

In der erfindungsgemäßen Masse erstreckt sich die Gesamtmenge der vermischten Bestandteile (B) und (C) vorzugsweise im Bereich von 20 bis etwa 400 Gewichtsteile, bevorzugter etwa 50 bis etwa 300 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A) oder der Imidverbindung. Weniger als 20 Gewichtsteile der kombinierten Bestandteile (B) und (C) können in gewissen Fällen zu gehärteten Produkten führen, die eine schlechte Verarbeitbarkeit und eine schlechte Wärmebeständigkeit aufweisen, während Gehalte an kombinierten Bestandteilen (B) und (C) von mehr als 400 Gewichtsteilen zu einer niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g) und einer schlechten Langzeit-Wärmebeständigkeit führen.

Vorzugsweise enthalten die Bestandteile (B) und (C) Epoxygruppen und phenolische Hydroxylgruppen in solchen Mengen, daß das Verhältnis der Anzahl der Epoxygruppen (a Mol) zu der Menge der phenolischen Hydroxylgruppen (b Mol), das heißt das Verhältnis a/b im Bereiche von 1/2 bis 3/2 liegt. Außerhalb dieses Bereiches können in gewissen Fällen das Härungsverhalten und niedrige Spannungen verlorengehen.

Die erfindungsgemäße Masse ist eine Mischung, welche die oben definierten Bestandteile (A), (B) und (C) enthält, wobei mindestens einer der Bestandteile (B) und (C) eine Verbindung umfaßt, die einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthält. Vorzugsweise umfaßt mindestens einer der Bestandteile (B) und (C) eine Verbindung, die einen Naphthalinring mit einer mit einer aromatischen Gruppe konjugierten Doppelbindung enthält zusätzlich zu der Verbindung, die einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthält. Wenn sowohl eine Verbindung, die einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthält, als auch eine Verbindung, die einen Naphthalinring mit einer mit einer aromatischen Gruppen konjugierten Doppelbindung umfaßt, vorhanden sind, können sie in einem oder beiden der Bestandteile (B) und (C) enthalten sein. Alternativ kann einer der Bestandteile (B) und (C) eine Verbindung und der andere Bestandteil (B) bzw. (C) die andere Verbindung enthalten. Durch die Verwendung eines Harzes, das einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe umfaßt, in Kombination mit einem Harz, das einen Naphthalinring mit einer mit einer aromatischen Gruppe konjugierten Doppelbindung umfaßt, erhält man eine Masse mit optimaler Härtungsgeschwindigkeit und leichter Verformbarkeit.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden das Harz, welches einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe umfaßt, und das Harz, das einen Naphthalinring mit einer mit einer aromatischen Gruppe konjugierten Doppelbindung umfaßt, derart vermischt, daß das Verhältnis b'/a' sich von 0,1 bis 10, insbesondere von 0,8 bis 8 erstreckt, wobei a' für die Mol der Allylgruppen am Naphthalinring und b' für die Mol der mit einer aromatischen Gruppe konjugierten Doppelbindungen stehen.

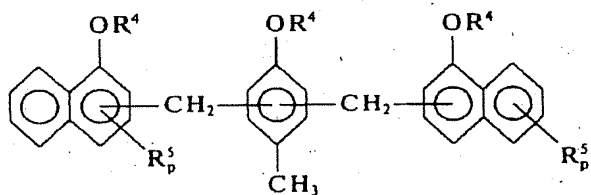
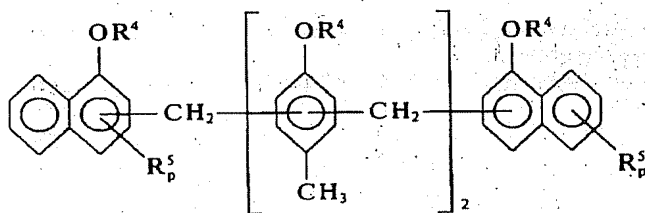
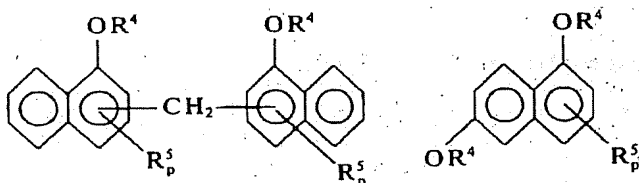
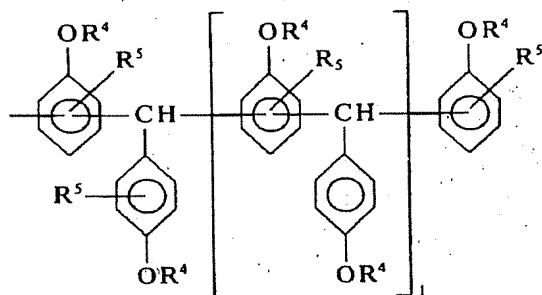
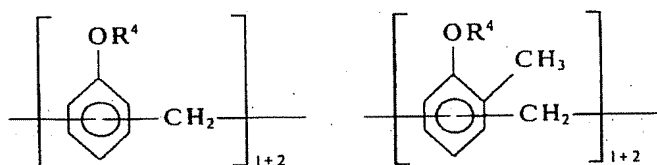
Vorzugsweise ist (sind) die den Naphthalinring enthaltende Verbindung(en) in solchen Mengen enthalten, daß der Naphthalinring, der entweder substituiert oder unsubstituiert ist, in einer Menge von mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die kombinierten Bestandteile (B) und (C) vorhanden ist. Bei einem Naphthalinringgehalt von weniger als 10 Gew.-% zeigen die erhaltenen gehärteten Produkte eine weniger stark verbesserte Reißbildungsbeständigkeit, da die Feuchtigkeitsabsorption und der Elastizitätsmodul bei einer Temperatur oberhalb des T_g -Wertes unzureichend vermindert werden. Bei einem Naphthalinringgehalt von mehr als 80 Gew.-% ergeben sich Probleme im Hinblick auf die Dispergierung des Materials bei der Herstellung und auf die Verformbarkeit.

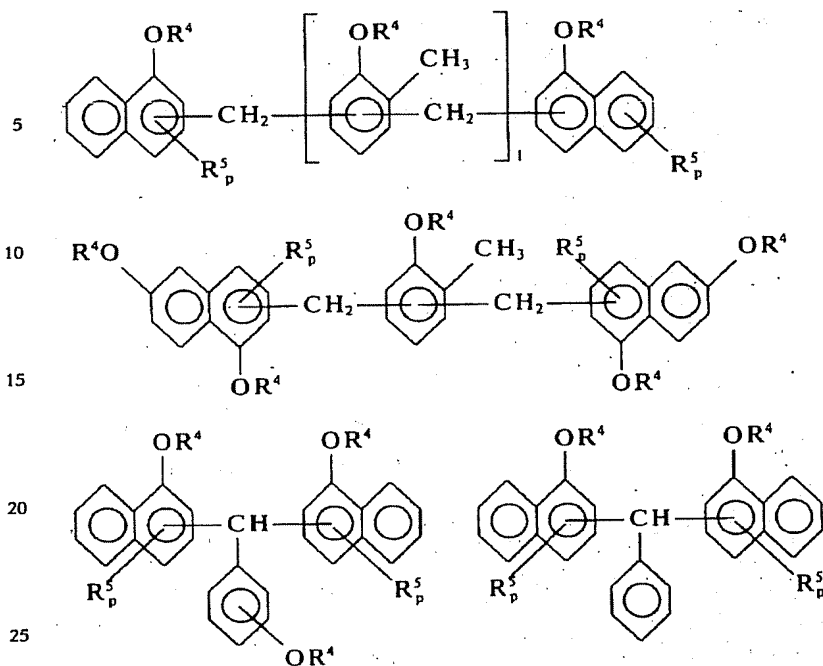
Weiterhin ist es erfindungsgemäß erwünscht, daß das Verhältnis B'/A' der funktionellen Gruppen 0,1 bis 2 und insbesondere 0,3 bis 1 beträgt, mit der Maßgabe, daß der Bestandteil (A) oder die Imidverbindung A' Mol Vinylgruppen und die Bestandteile (B) und (C) (insgesamt) B' Mol Vinylgruppen in der Verbindung, die einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthält, und der Verbindung, die einen Naphthalinring mit einer mit einem aromatischen Ring konjugierten Doppelbindung umfaßt, enthält. Wenn das Verhältnis der funktionellen Gruppen B'/A' 2 übersteigt, das heißt, wenn die Vinylgruppe, wie die Allylgruppe oder die konjugierte Doppelbindung, in einem größeren Anteil vorhanden ist, ergeben sich Probleme bei der Härtung, so daß ein größerer Anteil des Materials unumgesetzt zurückbleibt und gehärtete Produkte mit weniger zufriedenstellenden Eigenschaften und einer schlechten Langzeitwärmebeständigkeit erhalten werden. Wenn das Verhältnis B'/A' weniger als 0,1 beträgt, das heißt die Vinylgruppe in Form der Allylgruppe oder der konjugierten Doppelbindung in einem geringeren Anteil vorhanden ist, ergeben sich Probleme im Hinblick auf die Verformbarkeit und die mechani-

sche Festigkeit.

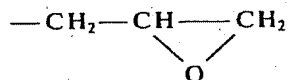
Um der erfindungsgemäßen Masse niedrige Spannungseigenschaften zu verleihen, ist es bevorzugt, zusätzlich (D) ein Copolymer einzumischen, welches durch Umsetzen eines aromatischen Polymers mit einem spezifischen Organopolysiloxan erhalten worden ist.

Das hierin verwendete aromatische Polymer kann aus verschiedenartigen Verbindungen ausgewählt werden, beispielsweise Verbindungen, welche die folgenden Struktureinheiten aufweisen:



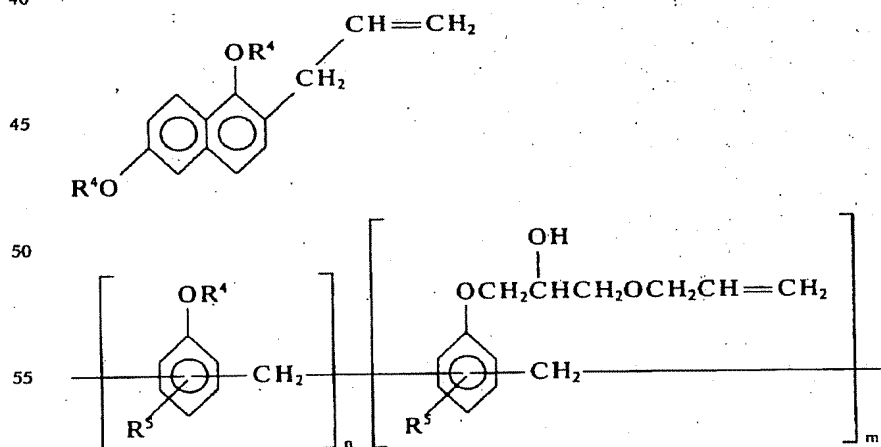


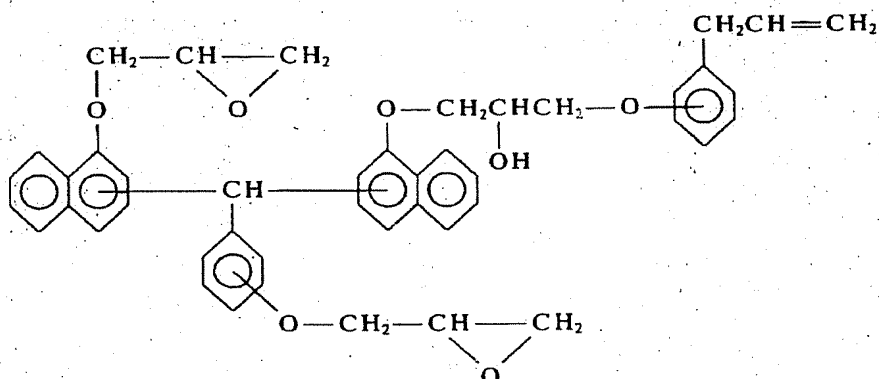
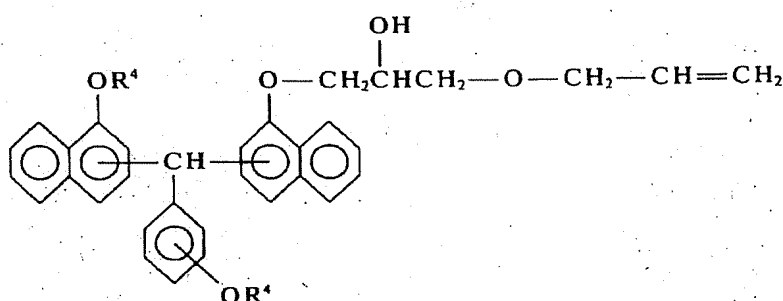
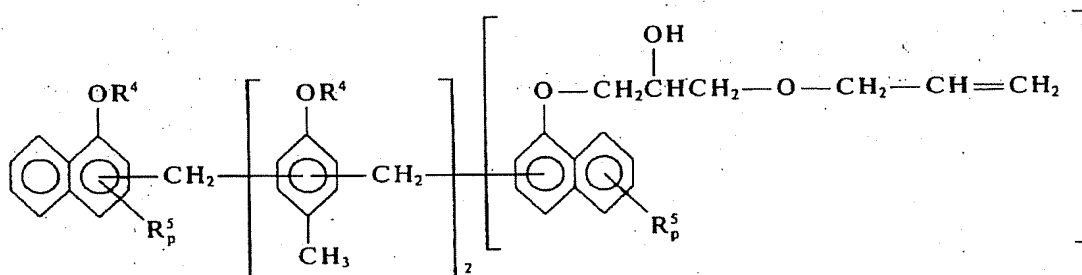
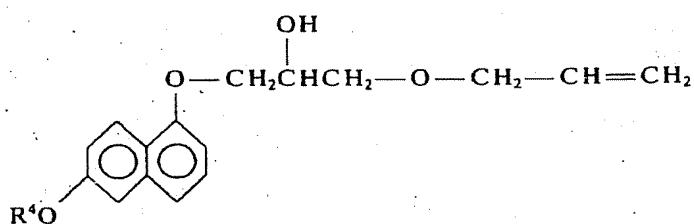
In den obigen Formeln stehen R⁴ für Wasserstoffatome oder Gruppen der Formel



35 R⁵ unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, l für eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 4 und p für eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2.

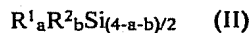
Weitere geeignete aromatische Polymere sind Naphthalinharze mit einer Alkenylgruppe, die durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden können:





In den obigen Formeln stehen n und m jeweils für ganze Zahlen mit Werten von 1 bis 6.

Die Alkenylgruppen enthaltenden Naphthalinharze können mit Hilfe an sich bekannter Verfahrensweisen hergestellt werden, beispielsweise durch einfache Umsetzung eines ein Naphthalingerüst enthaltenden Phenolharzes mit einem Allylglycidylether zur Einführung einer Alkenylgruppe in das Molekül oder durch teilweise Umsetzung eines ein Naphthalingerüst enthaltenden Epoxidharzes mit 2-Allylphenol oder dergleichen. Der weitere Reaktionsteilnehmer, das Organopolysiloxan, entspricht der folgenden allgemeinen Formel (II):



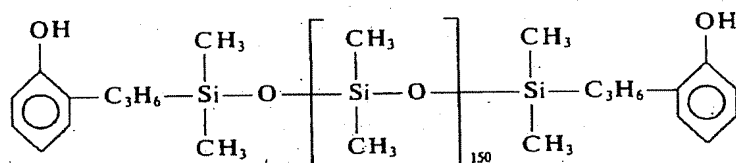
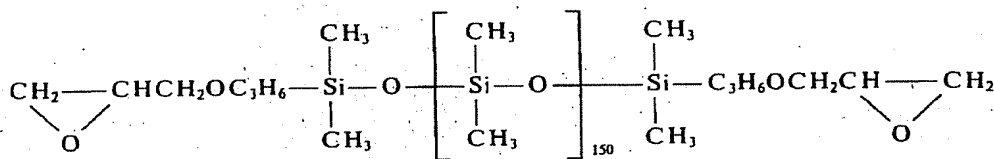
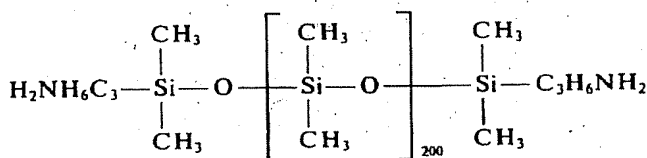
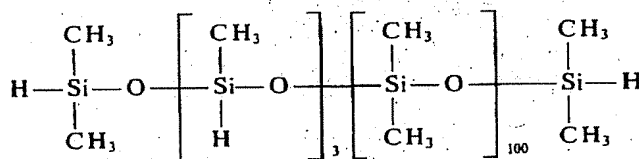
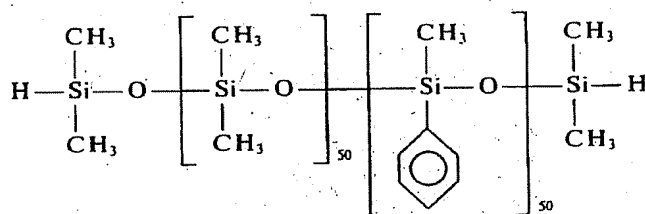
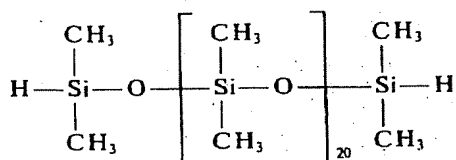
in der R^1 ein Wasserstoffatom, eine Alkoxygruppe oder eine einwertige organische Gruppe, die eine funktionelle Gruppe aufweist, ausgewählt aus der Gruppe, die Aminogruppen, Epoxygruppen, Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen umfaßt, R^2 eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe und a und b positive Zahlen bedeuten, die die folgenden Beziehungen erfüllen:

$$\begin{array}{l}
 0,001 \leq a \leq 1, \\
 1 \leq b \leq 3, \text{ und} \\
 1 \leq a+b \leq 3.
 \end{array}$$

Die Anzahl der Siliciumatome in dem Organopolysiloxan ist eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 1000. Die Anzahl der Gruppen R^1 , die direkt an die Siliciumatome in dem Molekül des Organopolysiloxans gebunden sind, ist eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1.

Beispiele für Substituenten R^1 schließen Wasserstoffatome; organische Gruppen, die eine funktionelle Gruppe aufweisen, ausgewählt aus der Aminogruppen, Epoxygruppen, Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen umfassenden Gruppe, wie Gruppen der Formel $-C_xH_{2x}COOH$, worin x eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 10 bedeutet; und Alkoxygruppen, Methoxygruppen, Ethoxygruppen, n-Propoxygruppen, Butoxygruppen, Methoxyethoxygruppen und Ethoxyethoxygruppen ein. Der Substituent R^2 steht für eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Alkylgruppen, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und n-Butylgruppen; Alkenylgruppen, wie Vinyl- und Allylgruppen; Arylgruppen wie Phenyl- und Tolygruppen; Aralkylgruppen, wie Benzyl- und Phenylethylgruppen; und substituierte Gruppen dieser Art, bei denen einige oder sämtliche Wasserstoffatome durch Halogenatome, Alkoxysilylgruppen oder dergleichen substituiert sind, wie Chlormethylgruppen, 3,3,3-Trifluorpropylgruppen, Trimethoxysilylgruppen und Methyltrimethoxysilylgruppen.

Beispiele für Organopolysiloxane der allgemeinen Formel (II) sind nachfolgend angegeben:



Wenngleich das Molekulargewicht nicht kritisch ist, besitzt das Organopolysiloxan der allgemeinen Formel (II) vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 100 bis etwa 70 000. Dieser Molekulargewichtsbereich ist deswegen ausgewählt worden, weil, wenn das Copolymer aus dem aromatischen Polymer und dem Organopolysiloxan in die hitzehärtbare Harzmasse eingemischt wird, das Copolymer mit der Matrix nicht mischbar ist, sondern eine feine Insel-im-Meer-Struktur bildet. Bei einem Molekulargewicht des Organopolysiloxans von

weniger als 100 erzielt man mit dem erhaltenen Copolymer beim Vermischen mit der hitzehärtbaren Harzmasse keine Verbesserung der Flexibilität oder keinen hohen Tg-Wert. Bei einem Molekulargewicht des Organopolysiloxans von mehr als 70 000 wird das erhaltene Copolymer mit der hitzehärtbaren Harzmasse unverträglich und ergibt gehärtete Produkte mit getrenntem Copolymer und schlechten physikalischen Eigenschaften (Biegefestigkeit).

Das Copolymer aus dem aromatischen Polymer und dem Organopolysiloxan der allgemeinen Formel (II) kann mit Hilfe herkömmlicher Additionsreaktionen hergestellt werden. Eine Additionsreaktion zwischen dem aromatischen Polymer und dem Organopolysiloxan der allgemeinen Formel (II) ist das beste Verfahren zur Herstellung des gewünschten Copolymers. Diese Additionsreaktion wird vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol, Toluol und Methylisobutylketon unter Verwendung einer katalytischen Menge irgendeines der an sich gut bekannten Additions-katalysatoren, beispielsweise eines Platinkatalysators, insbesondere Hexachloroplatinsäure, durchgeführt. Die Reaktionstemperatur ist nicht kritisch, wenngleich eine Temperatur von etwa 60 bis 120°C bevorzugt ist. Im allgemeinen erstreckt sich die Reaktion während etwa 30 Minuten bis etwa 24 Stunden. Copolymere aus einem aromatischen Polymer und einem Aminopolysiloxan oder einem Epoxypolysiloxan können durch Umsetzen der Reaktionsteilnehmer bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen erhalten werden. Man kann vorzugsweise ein geeignetes Lösungsmittel, wie Methylisobutylketon, Toluol, Dioxan und Methylcellosolve verwenden, um die Reaktionsteilnehmer gleichmäßig oder annähernd gleichmäßig zu vermischen. Zur Förderung der Reaktion kann man Wasser, Alkohole, wie Butanol, Isopropylalkohol und Ethanol, und Phenole verwenden. Es ist weiterhin erwünscht, einen Reaktionskatalysator zu verwenden, wie beispielsweise ein Amin, wie Tributylamin, und 1,8-Diazabicycloundecen-7, ein organisches Phosphin, wie Triphenylphosphin, und Imidazole, wie 2-Phenylimidazol.

Zur Vervollständigung der Vernetzung zwischen der Imidverbindung mit der Maleinimidgruppe der Formel (I) und dem Harz, welches einen eine Allylgruppe aufweisenden Naphthalinring enthält und dem Harz, welches eine mit einer aromatischen Gruppe konjugierte Doppelbindung aufweist, wird vorzugsweise ein Härtungskatalysator in die erfindungsgemäße Harzmasse eingemischt.

Geeignete Härtungskatalysatoren sind organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, p-Chlorbenzylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Caprylperoxid, Lauroylperoxid, Acetylperoxid, Methyläthylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Bis(1-hydroxycyclohexylperoxid), Hydroxyheptylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, p-Methanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxid)hexan, 2,5-Dimethylhexyl-2,5-di(peroxibenzoat), tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperoxyisobutytrat und Di-tert.-butyldiphenylphthalat, wobei man diese Katalysatoren einzeln oder auch in Form von Mischungen einsetzen kann.

Weiterhin ist es bevorzugt, zur Förderung der Reaktion zwischen dem Härtungskatalysator und den Harzen verschiedene Härtungs-promotoren oder Härtungsbeschleuniger zuzusetzen. Geeignete Härtungsbeschleuniger sind organische Phosphine, beispielsweise Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Tributylphosphin, Methyl-diphenylphosphin, 1,2-Bis(diphenylphosphin)-ethan und Bis(diphenylphosphin)-methan, tertiäre Amine, beispielsweise 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-7; und Imidazole. Diese Verbindungen können einzeln oder auch in Form von Mischungen aus zwei oder mehreren Verbindungen dieser Art eingesetzt werden, vorausgesetzt, daß die Ziele der Erfindung nicht beeinträchtigt werden.

Der Härtungskatalysator und der Härtungsbeschleuniger werden in einer Gesamtmenge 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, insbesondere etwa 0,1 bis 2 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile der vereinigten Bestandteile (A), (B), (C) und (D) eingesetzt. Eine Katalysator- und Beschleuniger-Menge von weniger als 0,01 Gewichtsteilen würde keine wirksame Beschleunigung der Härtung bewirken, während eine Menge von mehr als 10 Gewichtsteilen Katalysator und Beschleuniger zur Folge hätte, daß die Masse zu schnell aushärten würde, wodurch deren Verarbeitbarkeit beeinträchtigt würde.

Gewünschtenfalls kann die erfindungsgemäße Masse zusätzlich einen anorganischen Füllstoff enthalten. Der anorganische Füllstoff wird aus Füllstoffen ausgewählt, die üblicherweise in hitzehärtbare Harzmassen eingemischt werden, beispielsweise Siliciumdioxide, wie Schmelzsiliciumdioxid und kristallines Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Ruß, Glimmer, Ton, Kaolin, Glaskügelchen, Glasfasern, Aluminiumnitrid, Siliciumcarbid, Zinkoxid, Antimontrioxid, Calciumcarbid, Aluminiumhydroxid, Berylliumoxid, Bornitrid, Titanoxid und Eisenoxid.

Diese anorganischen Füllstoffe können allein oder auch in Form von Mischungen aus zwei oder mehreren Materialien dieser Art verwendet werden. Der Füllstoff wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 10 bis etwa 1000 Gewichtsteilen, insbesondere etwa 200 bis etwa 700 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Bestandteile (A), (B), (C) und (D) verwendet, wenngleich der Füllstoffgehalt nicht besonders eingeschränkt ist.

Die erfindungsgemäße Masse kann gewünschtenfalls zusätzlich verschiedene an sich bekannte Additive enthalten. Beispiele für solche Additive sind thermoplastische Harze, thermoplastische Elastomere, organische synthetische Kautschuke, Silikongele oder gehärtete pulverförmige Silikonkautschuke; Formtrennmittel, wie Wachse (beispielsweise Carnaubawachs) und Fettsäuren (beispielsweise Stearinsäure), sowie deren Metallsalze; Pigmente, wie Ruß, Kobaltblau und rotes Eisenoxid; Flamm-schutzmittel wie Antimonoxid und Halogenide; Oberflächenbehandlungsmittel, wie Silane (beispielsweise Aminopropyltrimethoxysilan, Methacryloxytrimethoxysilan und γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan); Kupplungsmittel, wie Epoxysilane, Vinylsilane, Borverbindungen und Alkyltitanate; Antioxidantien; andere Additive und Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen hitzehärtbaren Harzmassen können durch gleichförmiges Durchmischen und Bewegen von vorbestimmten Mengen der notwendigen Bestandteile und Vermahlen der Mischung in auf 70 bis 90°C vorerhitzten Mahleinrichtungen, beispielsweise Knetern, Walzenmühlen und Extruder, gefolgt von einem Kühlvorgang und der Zerkleinerung hergestellt werden. Die Reihenfolge des Mischens der Bestandteile ist nicht kritisch.

Die erfindungsgemäßen Massen können mit Vorteil als Formmassen, Pulverbeschichtungsmaterialien und Klebstoffe eingesetzt werden. Die Massen sind weiterhin zum Einkapseln von verschiedenen Halbleiterbauteilen einschließlich integrierter Schaltkreise (IC), stark integrierter Schaltkreise (LSI), Transistoren, Thyristoren und Dioden und zur Herstellung von gedruckten Schaltkreisplatten geeignet.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Alle Teile sind, wenn nichts anderes angegeben, auf das Gewicht bezogen.

Beispiele 1 bis 15 und Vergleichsbeispiele 1 bis 6

Durch gleichförmiges Schmelzvermischen der nachfolgend angegebenen Bestandteile in einer geheizten Zweiwalzenmühle stellt man einundzwanzig (21) hitzehärtbare Harzmassen her. Die verwendeten Bestandteile sind 30 Gewichtsteile N,N'-4,4'-Diphenylmethanbismaleinimid, ein Epoxidharz und ein Phenolharz, welche beide jeweils weiter unten angegeben sind und in den in den Tabellen 1 bis 3 angegebenen Mengen eingesetzt werden, Triphenylphosphin und Dicumylperoxid als Härtungskatalysatoren, deren Mengen in den Tabellen 1 bis 3 angegeben sind, 260 Gewichtsteile Quarzpulver, 1,5 Gewichtsteile γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 1,5 Gewichtsteile Wachs E und 1,0 Gewichtsteile Ruß.

Diese Massen werden bei den nachfolgend angegebenen Tests (A) bis (F) untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 bis 3 angegeben.

(A) Spiralfuß

Man verwendet eine Form gemäß dem EMMI-Standard und führt die Messung bei 180°C und 6,9 MPa (70 kg/cm²) durch.

(B) Biegefestigkeit und Biegemodul

Man stellt Teststäbe mit den Abmessungen 10 × 4 × 100 mm durch Verformen bei 180°C und 6,9 MPa (70 kg/cm²) während 2 Minuten und Nachhärten während 4 Stunden bei 180°C her und prüft sie nach der JIS-Norm K6911 bei 215°C.

(C) Linearer Ausdehnungskoeffizient (μ) und Glasübergangstemperatur (T_g)

Man untersucht Prüfstäbe mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Länge von 15 mm gemäß der TMA-Methode durch Erhitzen der Prüfstäbe mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min.

(D) Rißbeständigkeit durch Löten nach Feuchtigkeitsaufnahme

Man verbindet Siliciumchips mit den Abmessungen 2 × 4 × 0,3 mm mit SO-Leiterrahmen mit den Abmessungen 4 × 12 × 1,8 mm und kapselt sie dann mit den hitzehärtbaren Harzmassen durch Formen während 2 Minuten bei 175°C und Nachhärten während 4 Stunden bei 180°C ein. Die Packungen läßt man während 24 und 48 Stunden in einer heißen feuchten Atmosphäre von 85°C und einer relativen Feuchtigkeit von 85% stehen und taucht sie dann während 10 Sekunden in ein Lotbad mit einer Temperatur von 240°C. Anschließend werden die Packungen zerstört, um das Auftreten von innenliegenden Rissen zu beobachten. Die ermittelten Werte sind als das Verhältnis von Risse aufweisenden Packungen zu der Gesamtzahl der untersuchten Packungen angegeben.

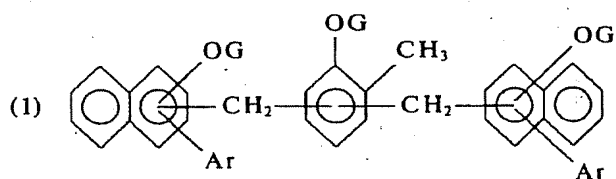
(E) Feuchtigkeitsbeständigkeit

Man verbindet 4-Mega-DRAM-Chips mit kleinen Verbindungsrahmen (SOJ) mit jeweils 20 Pins und kapselt sie dann mit den hitzehärtbaren Harzmassen ein durch Verformen während 2 Minuten bei 180°C und Nachhärten während 4 Stunden bei 180°C. Man läßt die Packungen während 24 Stunden in einer heißen feuchten Atmosphäre bei einer Temperatur von 121°C und einer relativen Feuchtigkeit von 100% stehen, taucht sie dann während 10 Sekunden in ein Lotbad mit einer Temperatur von 260°C ein und läßt sie dann erneut während 300 Stunden in einer heißen feuchten Atmosphäre mit einer Temperatur von 121°C und einer relativen Feuchtigkeit von 100% stehen. Angegeben ist das Verhältnis der Packungen mit gebrochenen Al-Leitungsdrähten zu der Gesamtanzahl der untersuchten Packungen.

(F) Wasserabsorption

Man formt Scheiben mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 3 mm während 2 Minuten bei 180°C und 6,9 MPa (70 kg/cm²) und Nachhärten während 4 Stunden bei 180°C. Die Platten unterwirft man dann einem Druckkochtest (pressure cooker test (PC)) während 24 Stunden bei 121°C/100% relative Feuchtigkeit, bevor man die Wasserabsorption (in %) bestimmt.

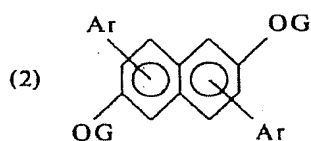
Epoxidharz

Epoxy-
äqui-
valentErwei-
chungs-
punkt

232 85°C

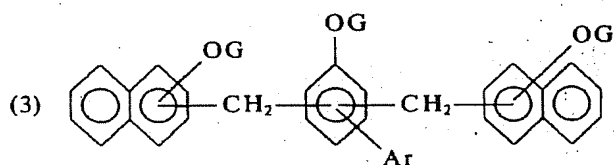
5

10



188 75°C

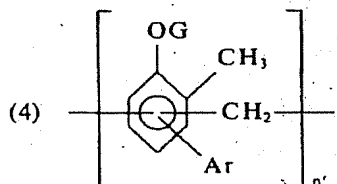
15



176 80°C

20

25



239 65°C

30

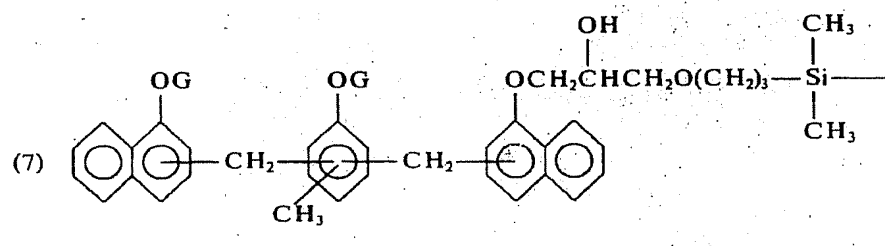
(5) Cresol-Novolak-Typ Epoxidharz, EOCN-1020-65 (Nippon Kayaku K. K.)

198 65°C

35

(6) Bromiertes Epoxidharz, (BREN-S) (Nippon Kayaku K. K.)

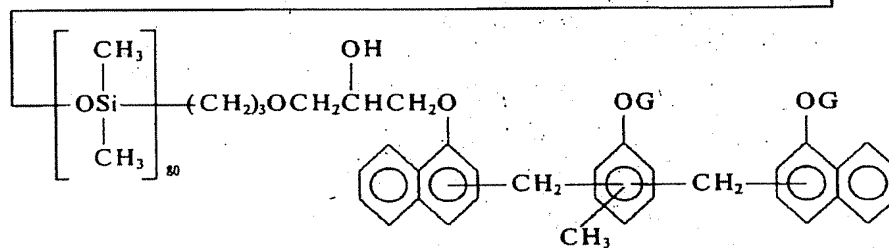
280 80°C



1800 95°C

40

45



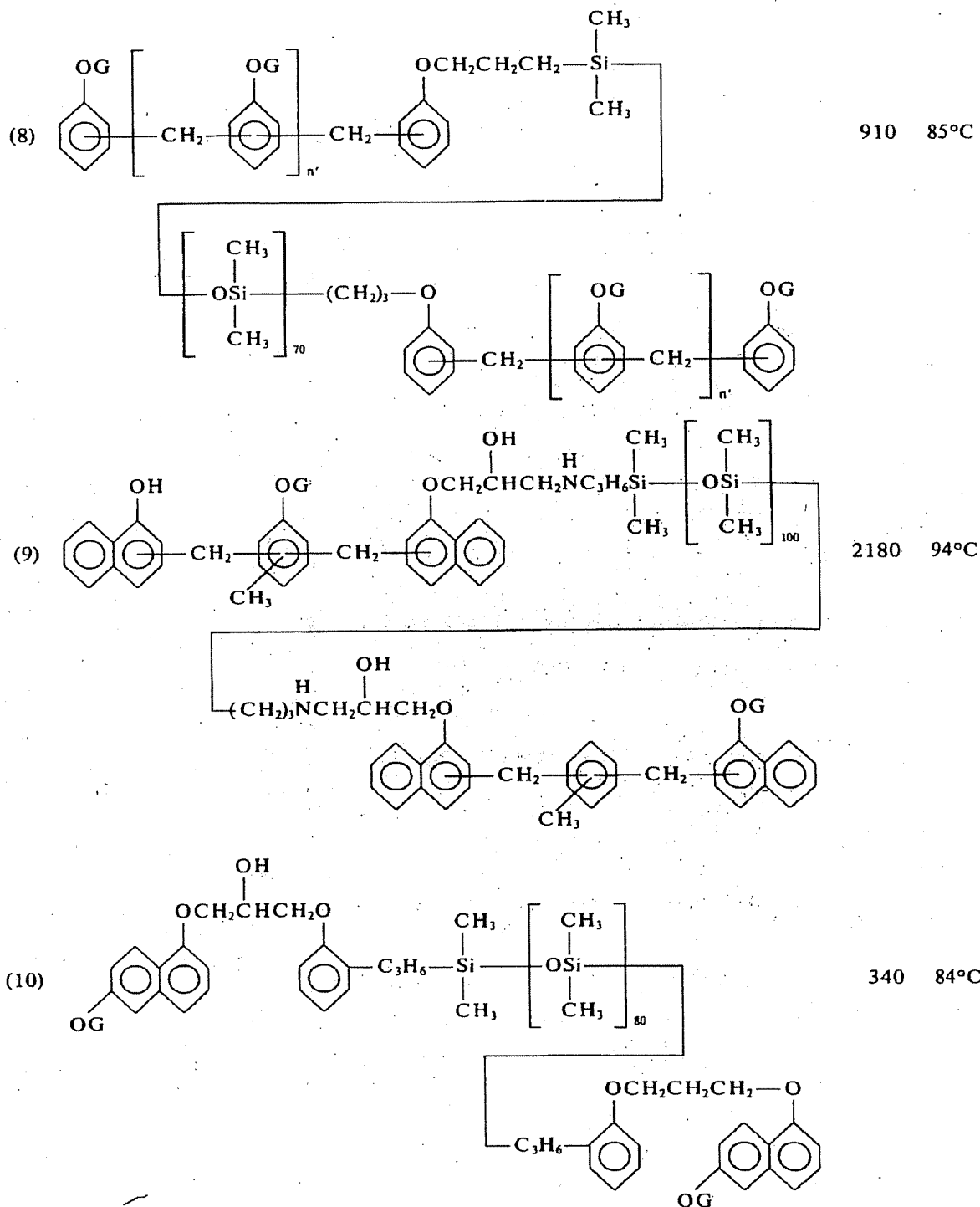
50

55

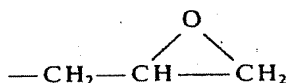
60

65

Epoxidharz

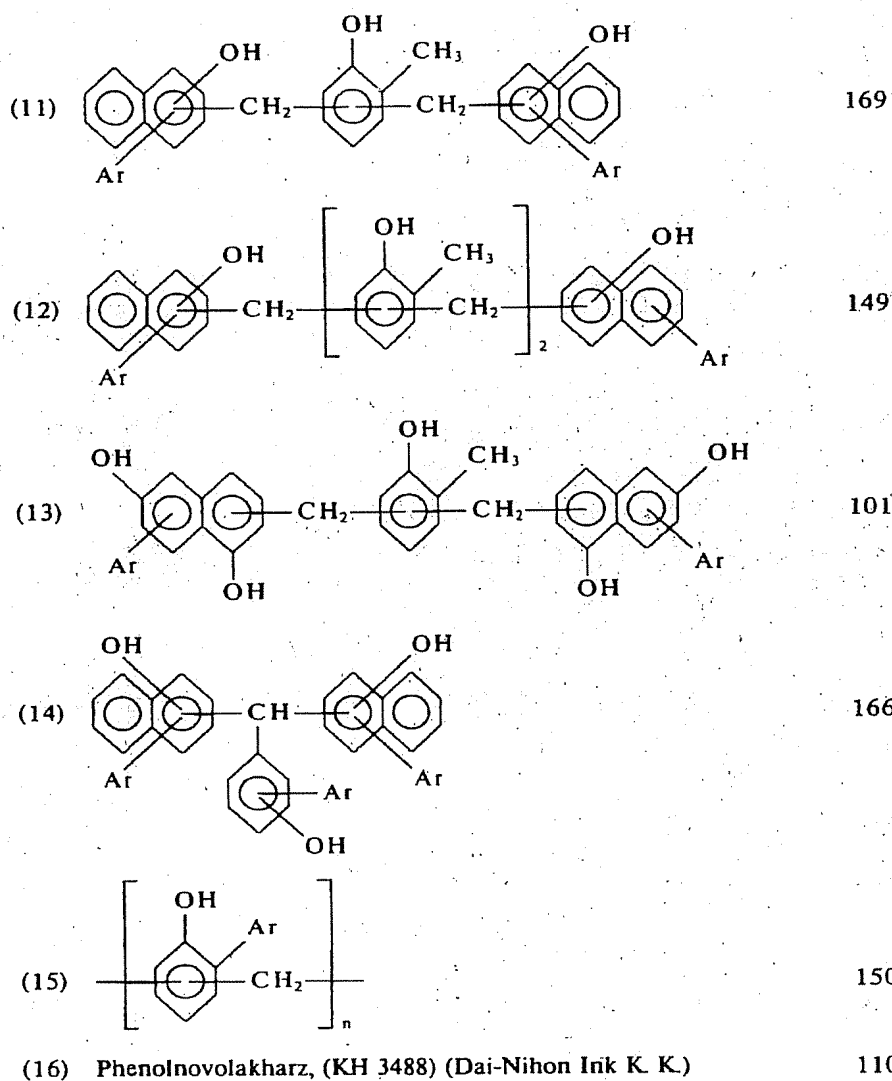
Epoxy-
äqui-
valent Erwei-
chungs-
punkt

In den obigen Formeln stehen G für eine Gruppe der Formel



Ar für eine Gruppe der Formel $\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$, Pr für eine Gruppe der Formel —CH=CH—CH_3 und n' für eine Zahl mit einem Durchschnittswert von 2 bis 7.

Phenolharze

OH Äqui-
valent

In den obigen Formeln stehen Ar für eine Gruppe der Formel $\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ und l und n für Zahlen mit Werten von 2 bis 7.

Tabelle I

	Beispiel					Vergleichsbeispiel				
	1	2	3	4	5	1	2	3		
Zusammensetzung (Gewichtsteile)										
N,N'-4,4'-Diphenylmethanbismaleinimid	30	30	30	30	30	30	30	30		
Epoxidharz (1)	12,3	42,5	-	35,6	-	-	-	-		
Epoxidharz (2)	-	-	39,7	-	-	-	-	-		
Epoxidharz (3)	-	-	-	-	38,7	-	-	-		
Epoxidharz (4)	30,7	-	-	-	-	42,9	36,5	53,2		
Epoxidharz (6)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0		
Phenolharz (11)	-	-	-	28,2	-	-	-	40,8		
Phenolharz (15)	-	-	-	-	-	-	27,5	-		
Phenolharz (16)	21,0	21,5	24,3	-	25,3	21,1	-	-		
Triphenylphosphin	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		
Dicumylperoxid	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	-		
Ergebnisse										
Spiralfluß cm (inch)	122 (48)	119 (47)	125 (49)	122 (48)	127 (50)	86,4 (34)	78,7 (31)	81,3 (32)		
Biegefestigkeit MPa (kg/mm ²)	29,4 (3,0)	30,4 (3,1)	28,4 (2,9)	30,4 (3,1)	31,4 (3,2)	16,7 (1,7)	19,6 (2,0)	20,6 (2,1)		
Biegemodul MPa (kg/mm ²)	1932 (197)	1991 (203)	1952 (199)	1971 (201)	1981 (202)	2158 (220)	2079 (212)	2109 (215)		
Tg, °C	208	220	223	221	224	190	215	170		
μ , 10 ⁻⁵ /°C	1,62	1,61	1,63	1,62	1,64	1,81	1,79	1,80		
Rißbildungsbeständigkeit, 24 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	12/20		
Rißbildungsbeständigkeit, 48 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	-	-	-		
Feuchtigkeitsbeständigkeit	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	30/40		
Wasserabsorption, %	0,52	0,52	0,51	0,48	0,53	0,71	0,70	0,55		

Tabelle 2

	Beispiel												
	6	7	8	9	10	11	12	13					
Zusammensetzung (Gewichtsteile)													
N,N'-4,4'-Diphenylmethanbismaleinimid	30	30	30	30	30	30	30	30					
Epoxidharz (1)	35,3	27,9	29,1	35,0	35,3	35,4	31,1	36,3					
Epoxidharz (6)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0					
Epoxidharz (7)	10	-	10	-	-	-	10	10					
Epoxidharz (8)	-	11	-	11	-	-	-	-					
Epoxidharz (9)	-	-	-	-	10	-	-	-					
Epoxidharz (10)	-	-	-	-	-	10	-	-					
Phenolharz (11)	-	25,1	24,9	-	-	-	-	-					
Phenolharz (12)	-	-	-	-	-	-	22,9	-					
Phenolharz (13)	-	-	-	-	-	-	-	17,7					
Phenolharz (16)	18,7	-	-	18,5	18,7	18,6	-	-					
Triphenylphosphin	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0					
Dicumylperoxid	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4					
Ergebnisse													
Spiralfluß cm (inch)	117 (46)	114 (45)	119 (47)	112 (44)	114 (45)	117 (46)	104 (41)	119 (47)					
Biegefestigkeit MPa (kg/mm ²)	31,4 (3,2)	32,4 (3,3)	29,4 (3,0)	31,4 (3,2)	30,4 (3,1)	29,4 (3,0)	31,4 (3,2)	29,4 (3,0)					
Biegemodul MPa (kg/mm ²)	1167 (119)	1314 (134)	1255 (128)	1187 (121)	1216 (124)	1157 (118)	1167 (119)	1216 (124)					
Tg, °C	210	221	220	213	217	220	221	222					
μ , 10 ⁻⁵ /°C	1,40	1,41	1,40	1,42	1,41	1,42	1,41	1,41					
Rißbildungsbeständigkeit, 24 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20					
Rißbildungsbeständigkeit, 48 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20					
Feuchtigkeitsbeständigkeit	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40					
Wasserabsorption, %	0,57	0,53	0,51	0,55	0,57	0,54	0,52	0,53					

Tabelle 3

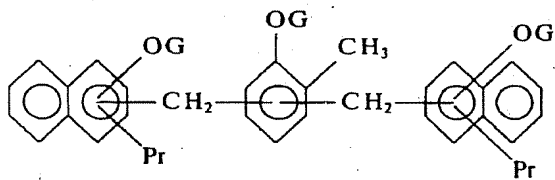
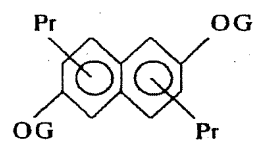
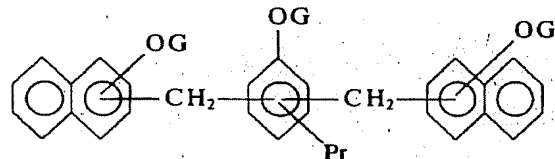
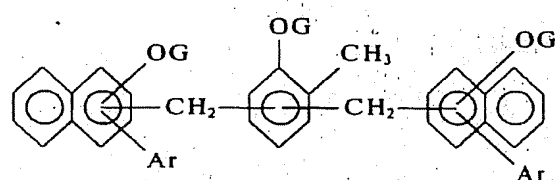
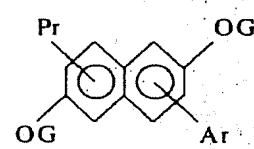
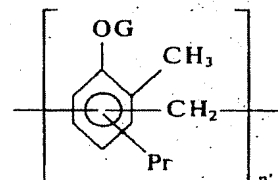
	Beispiel 14	15	Vergleichsbeispiel 4 5		6
5					
	Zusammensetzung (Gewichtsteile)				
	N,N'-4,4'-Diphenylmethanbismaleinimid	30	30	30	—
	Epoxidharz (1)	29,6	31,1	—	—
10	Epoxidharz (3)	—	—	50,2	—
	Epoxidharz (4)	—	—	33,5	53,1
	Epoxidharz (6)	6,0	6,0	6,0	6,0
	Epoxidharz (7)	10,0	10,0	10,0	10,0
	Phenolharz (14)	24,4	—	—	—
15	Phenolharz (15)	—	23,0	33,8	—
	Phenolharz (16)	—	—	20,5	30,9
	Triphenylphosphin	1,0	1,0	1,0	1,0
	Dicumylperoxid	0,4	0,4	0,4	—
20	Ergebnisse				
	Spiralfluß cm (inch)	117 (46)	114 (45)	73,7 (29)	102 (40)
	Biegefestigkeit MPa (kg/mm ²)	33,3 (3,4)	32,4 (3,3)	16,7 (1,7)	15,7 (1,6)
	Biegemodul MPa (kg/mm ²)	1265 (129)	1255 (128)	1275 (130)	1373 (140)
	Tg, °C	224	223	206	165
	$\mu, 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	1,40	1,41	1,41	1,45
25	Rißbildungsbeständigkeit 24 h, 85°C, 85% r.F.	0/20	0/20	20/20	2/20
	Rißbildungsbeständigkeit 48 h, 85°C, 85% r.F.	0/20	0/20	—	20/20
30	Feuchtigkeitsbeständigkeit	0/40	0/40	25/40	36/40
	Wasserabsorption, %	0,57	0,56	0,70	0,51

Wie aus den Tabellen 1 bis 3 hervorgeht, zeigen die hitzehärtbaren Harzmassen, bei denen eine Imidverbindung mit einer Maleinimidgruppe mit Harzen vermischt ist, die einen Naphthalinring mit einer Alkylgruppe enthalten (Beispiele 1 bis 15), verbesserte Eigenschaften im Hinblick auf die Glasübergangstemperatur (Tg), die Biegefestigkeit bei hoher Temperatur, die Rißbildungsbeständigkeit, die Feuchtigkeitsbeständigkeit und die Wasserabsorption im Vergleich zu hitzehärtbaren Harzmassen, die frei von einem solchen einen spezifischen Naphthalinring enthaltenden Harz sind (Vergleichsbeispiele 1 bis 6).

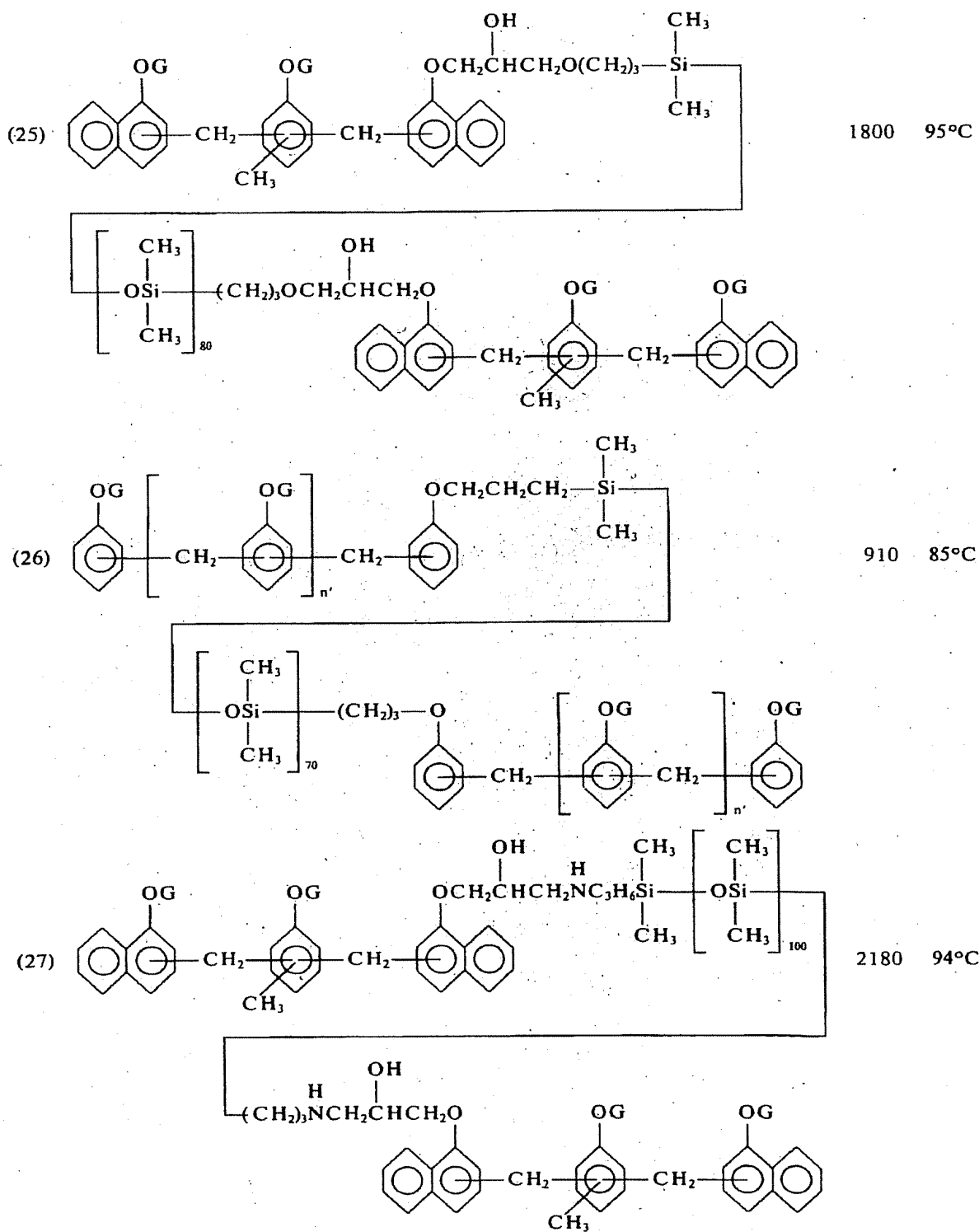
Beispiele 16 bis 33 und Vergleichsbeispiele 7 bis 9

Man bereitet nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise mit dem Unterschied, daß man die in den nachfolgenden Tabellen 4 bis 6 angegebenen Epoxidharze und Phenolharze in den dort angegebenen Mengen einsetzt, einundzwanzig (21) hitzehärtbare Harzmassen.

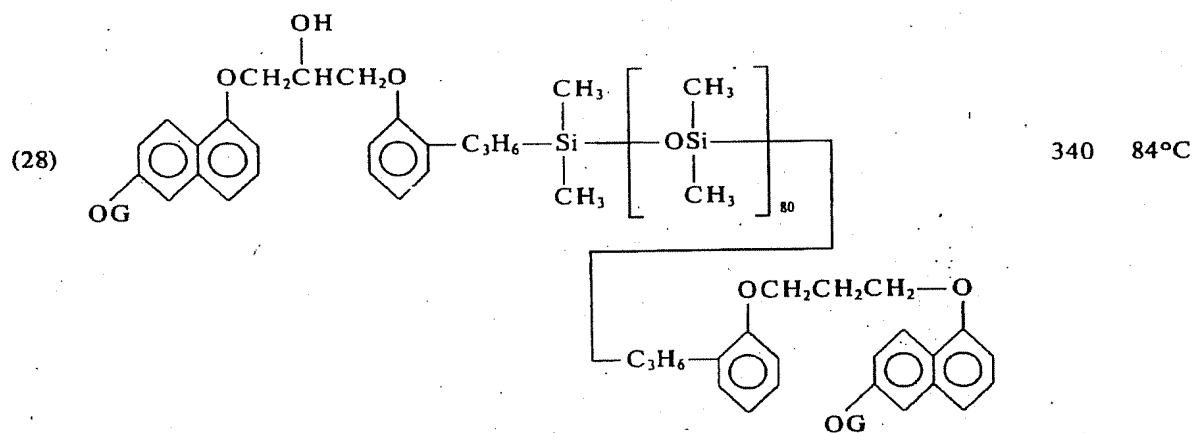
Diese Massen werden dem gleichen Prüfverfahren unterworfen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in den Tabellen 4 bis 6 angegeben.

Epoxidharz		Epoxy- äqui- valent	Erwei- chungs- punkt		
(17)		232	85°C	5	
(18)		188	75°C	10	
(19)		176	80°C	15	
(20)		232	85°C	20	
(21)		188	75°C	25	
(22)		239	65°C	30	
(23)	Epoxidharz des Cresol-Novolak-Typs (EOCN-1020-65, Nippon Kayaku K. K.)		198	65°C	35
(24)	Bromiertes Epoxidharz, 8BREN-S, Nippon Kayaku K. K.)		280	80°C	40

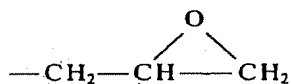
Epoxidharz

Epoxy-
äqui-
valent Erwei-
chungs-
punkt

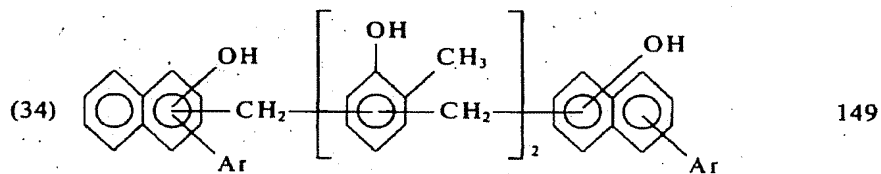
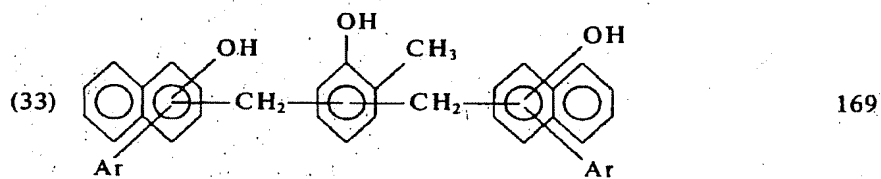
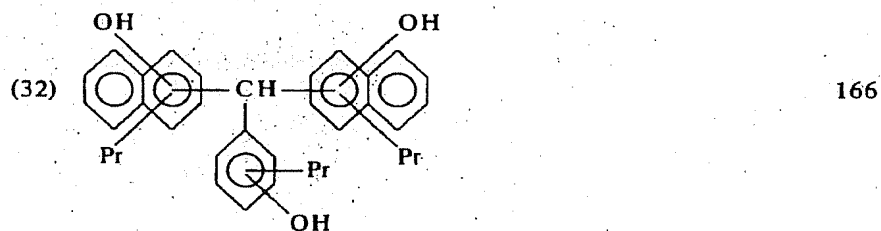
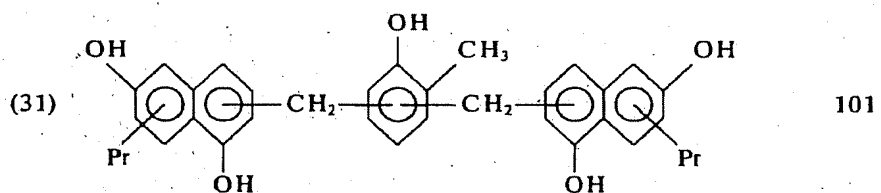
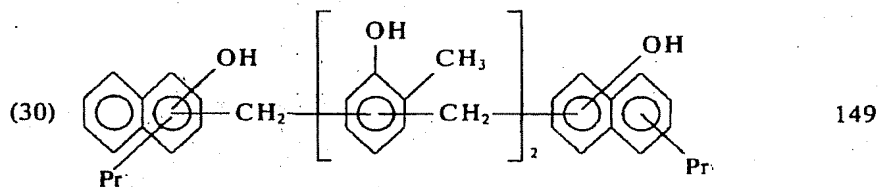
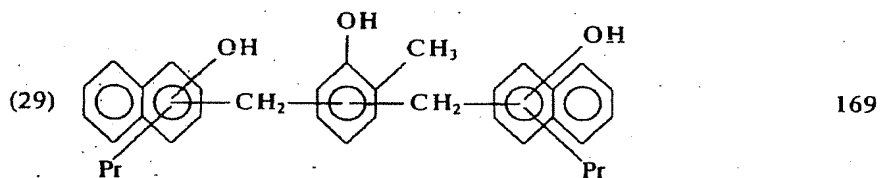
Epoxidharz

Epoxy-
äqui-
valentErwei-
chungs-
punkt

In den obigen Tabellen stehen G für eine Gruppe der Formel



Ar für eine Gruppe der Formel —CH₂—CH=CH₂, Pr für eine Gruppe der Formel —CH=CH—CH₃, und n' für eine Zahl mit einem Durchschnittswert von 2 bis 7.



In den obigen Formeln stehen Pr für eine Gruppe der Formel $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, Ar für eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ und n für eine Zahl mit einem Wert von 2 bis 7.

Tabelle 4

	Beispiel 16	17	18	19	20	21
Zusammensetzung (Gewichtsteile)						
N,N'-4,4'-Diphenylmethanbismaleinimid	30	30	30	30	30	30
Epoxidharz (17)	6,2	21,3	-	17,8	-	20,5
Epoxidharz (18)	-	-	20,5	-	-	-
Epoxidharz (19)	-	-	-	-	20,3	-
Epoxidharz (20)	6,1	21,2	20,5	17,8	20,3	-
Epoxidharz (21)	-	-	-	-	-	20,5
Epoxidharz (22)	30,7	-	-	-	-	-
Epoxidharz (23)	-	-	-	-	-	-
Epoxidharz (24)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Phenolharz (29)	-	-	-	28,2	-	-
Phenolharz (35)	-	-	-	-	-	-
Epoxidharz (36)	21,0	21,5	23,0	-	23,5	23,0
Triphenylphosphin	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Dicumylperoxid	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ergebnisse						
Spiralfluß cm (inch)	1107 (42)	940 (37)	965 (38)	1016 (40)	1041 (41)	1041 (41)
Biegefestigkeit MPa (kg/mm ²)	31,3 (3,2)	33,3 (3,4)	30,4 (3,1)	32,4 (3,3)	33,3 (3,4)	31,3 (3,2)
Biegemodul MPa (kg/mm ²)	1942 (198)	2010 (205)	1971 (201)	1981 (202)	2040 (204)	1961 (200)
Tg, °C	208	220	223	221	224	190
μ , 10 ⁻³ /°C	1,61	1,60	1,62	1,61	1,63	1,61
Rißbildungsbeständigkeit, 24 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
Rißbildungsbeständigkeit, 48 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
Feuchtigkeitsbeständigkeit	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40
Wasserabsorption, %	0,52	0,51	0,53	0,50	0,52	0,51

Tabelle 5

	22	23	24	25	26	27	28	29
Beispiel								
Zusammensetzung (Gewichtsteile)	30	30	30	30	30	30	30	-
N,N'-4,4'-Diphenylmethanbismaleinimid	17,6	14,0	14,6	17,5	17,7	17,7	15,6	18,2
Epoxidharz (17)	17,7	13,9	14,5	17,5	17,6	17,7	15,5	18,1
Epoxidharz (20)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Epoxidharz (24)	10	-	10	-	-	-	10	10
Epoxidharz (25)	-	11	-	11	-	-	-	-
Epoxidharz (26)	-	-	-	-	10	-	-	-
Epoxidharz (27)	-	-	-	-	-	10	-	-
Epoxidharz (28)	-	25,1	-	-	-	-	-	-
Phenolharz (29)	-	-	24,9	-	-	-	22,9	-
Phenolharz (30)	-	-	-	-	-	-	-	17,7
Phenolharz (31)	-	-	-	-	18,5	18,6	-	-
Phenolharz (36)	18,7	-	-	18,5	18,7	-	-	-
Triphenylphosphin	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Dicumylperoxid	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ergebnisse								
Spiralfluß cm (inch)	787 (31)	762 (30)	813 (32)	787 (31)	762 (30)	787 (31)	737 (29)	813 (32)
Biegefestigkeit MPa (kg/mm ²)	31,4 (3,2)	33,3 (3,4)	30,4 (3,1)	32,4 (3,3)	31,4 (3,2)	29,4 (3,0)	30,4 (3,1)	29,4 (3,0)
Biegemodul MPa (kg/mm ²)	1157 (118)	1324 (135)	1255 (128)	1196 (122)	1226 (125)	1167 (119)	1157 (118)	1226 (125)
Tg, °C	210	220	220	215	218	221	220	221
μ , 10 ⁻³ /°C	1,40	1,40	1,42	1,41	1,41	1,42	1,40	1,42
Rißbildungsbeständigkeit, 24 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
Rißbildungsbeständigkeit, 48 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
Feuchtigkeitsbeständigkeit	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	30/40
Wasserabsorption, %	0,58	0,52	0,50	0,55	0,56	0,53	0,51	0,52

Tabelle 6

	Beispiel		31	32	33	Vergleichsbeispiel		
	30	30				7	8	9
Zusammensetzung (Gewichtsteile)								
N,N'-4,4'-Diphenylmethanbismaleinimid	30	30	30	30	30	30	-	-
Epoxidharz (17)	28,8	31,1	31,1	29,4	31,2	-	-	-
Epoxidharz (19)	-	-	-	-	-	-	50,2	-
Epoxidharz (20)	-	-	-	-	-	33,5	-	53,1
Epoxidharz (24)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Epoxidharz (25)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Phenolharz (32)	12,6	-	-	-	-	-	-	-
Phenolharz (33)	12,6	-	-	24,6	-	-	-	-
Phenolharz (34)	-	11,4	11,4	-	22,8	-	-	-
Phenolharz (35)	-	11,5	11,5	-	-	-	33,8	-
Phenolharz (36)	-	-	-	-	-	20,5	-	30,9
Triphenylphosphin	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Dicumylperoxid	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	-	-
Ergebnisse								
Spiralfluß cm (inch)	1066 (42)	1016 (40)	1016 (40)	1092 (43)	1041 (41)	737 (29)	762 (30)	737 (29)
Biegefestigkeit MPa (kg/mm ²)	34,3 (3,5)	33,3 (3,4)	33,3 (3,4)	32,4 (3,3)	30,4 (3,1)	16,7 (1,7)	15,7 (1,6)	14,7 (1,5)
Biegemodul MPa (kg/mm ²)	1275 (130)	1255 (128)	1255 (128)	1265 (129)	1285 (131)	1275 (130)	1373 (140)	1393 (142)
Tg, °C	225	223	223	221	224	206	165	164
μ , 10 ⁻⁵ /°C	1,41	1,42	1,42	1,43	1,42	1,41	1,45	1,44
Rißbildungsbeständigkeit, 48 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	20/20	2/20	3/20
Rißbildungsbeständigkeit, 48 h, 85°C, 85% r. F.	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	-	20/20	20/20
Feuchtigkeitsbeständigkeit	0/40	0/40	0/40	0/40	0/40	25/40	36/40	35/40
Wasserabsorption, %	0,56	0,57	0,57	0,55	0,57	0,70	0,51	0,53

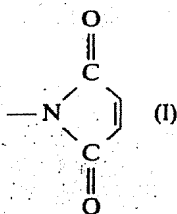
Wie aus den Tabellen 4 bis 6 hervorgeht, sind hitzehärtbare Harzmassen, bei denen eine Imidverbindung mit einer Maleinimidgruppe mit einem Harz vermischt ist, welches einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthält, und einem Harz, welches einen Naphthalinring mit einer aromatischen Gruppe konjugierten Doppelbindung enthält (Beispiele 16 bis 33) im Hinblick auf die Glasübergangstemperatur (T_g), die Biegefestigkeit bei hoher Temperatur, die Reißbildungsbeständigkeit, die Feuchtigkeitsbeständigkeit und die Wasserabsorption gegenüber hitzehärtbaren Harzmassen überlegen gegenüber solchen Harzmassen, die frei von einem solchen mit Doppelbindung oder einen Naphthalinring enthaltenden Harz sind (Vergleichsbeispiel 7 bis 9).

Wenngleich die Erfindung anhand der obigen bevorzugten Ausführungsformen erläutert worden sind, sind im Lichte der obigen Erläuterungen eine Vielzahl von Modifizierungen und Abänderungen möglich, ohne daß dadurch der Rahmen der Erfindung verlassen wird.

Patentansprüche

1. Hitzehärtbare Harzmasse enthaltend

(A) eine Imidverbindung mit einer Maleinimidgruppe der allgemeinen Formel (I)

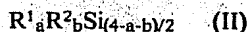


(B) ein Harz mit mindestens zwei Epoxygruppen im Molekül und

(C) ein Harz mit einer phenolischen Hydroxylgruppe im Molekül, wobei mindestens einer der Bestandteile (B) und (C) eine Verbindung umfaßt, die einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthält.

2. Hitzehärtbare Harzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Bestandteile (B) und (C) eine Verbindung umfaßt, die einen Naphthalinring enthält, der eine mit einer aromatischen Gruppe konjugierte Doppelbindung aufweist.

3. Hitzehärtbare Harzmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzliche (D) ein Copolymer enthält, welches erhalten worden ist durch Umsetzen eines aromatischen Polymers mit einem Organopolysiloxan der folgenden allgemeinen Formel (II)



in der

R^1 ein Wasserstoffatom, eine organische Gruppe, die eine aus der Aminogruppen, Epoxygruppen, Hydroxylgruppe und Carboxylgruppen umfassenden Gruppe ausgewählte Gruppe enthält, oder eine Alkoxygruppe,

R^2 eine substituierte oder unsubstituierte einwertige Kohlenwasserstoffgruppe und

a und b positive ganze Zahlen bedeuten, die die folgenden Beziehungen erfüllen:

$$\begin{aligned} 0,001 &\leq a \leq 1, \\ 1 &\leq b \leq 3 \text{ und} \\ 1 &\leq a + b \leq 3, \end{aligned}$$

wobei die Anzahl der Siliciumatome im Molekül eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 1000 ist und die Anzahl der an ein Siliciumatom im Molekül gebundenen Gruppen R^1 eine ganze Zahl mit einem Wert von mindestens 1 ist.

4. Hitzehärtbare Harzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Imidverbindung aus der Gruppe ausgewählt ist, die N-substituierte Trimaleinimide und N-substituierte Bismaleinimide umfaßt.

5. Hitzehärtbare Harzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (B) ein Epoxidharz ist, welches einen eine Allylgruppe aufweisenden Naphthalinring enthält, oder ein Epoxidharz, welches einen Naphthalinring enthält, der eine mit einem aromatischen Ring konjugierte Doppelbindung aufweist.

6. Hitzehärtbare Harzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (C) ein Phenolharz ist, welches einen Naphthalinring mit einer Allylgruppe enthält, oder ein Phenolharz, welches einen Naphthalinring aufweist, der eine mit einem aromatischen Ring konjugierte Doppelbindung besitzt.

7. Hitzehärtbare Harzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile (B) und (C) in einer Gesamtmenge von etwa 20 bis etwa 400 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des Bestandteils (A) enthalten sind.

8. Hitzehärtbare Harzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile (B) und (C) mindestens etwa 10 Gew.-% Naphthalinringe, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthalten.